



TITLE:

希ガス固体中のメタンによる赤外線吸収の理論( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

西山, 賢一

---

CITATION:

西山, 賢一. 希ガス固体中のメタンによる赤外線吸収の理論. 京都大学, 1972, 理学博士

ISSUE DATE:

1972-01-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213833>

RIGHT:

氏 名	西 山 賢 一
	にし やま けん いち
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 228 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	希ガス固体中のメタンによる赤外線吸収の理論
論文調査委員	(主 査) 教 授 山 本 常 信    教 授 辻 川 郁 二    教 授 雑 賀 亜 幌

### 論 文 内 容 の 要 旨

希スガ・マトリックス中に不純物として分散したメタン分子は、希ガス分子と入れ替って FCC 格子点を占め、周囲の希ガス分子からの力を受けながら回転運動を行なう。申請者は、分子の重心はすべて格子点に固定されているものとし、中心のメタン分子は安田秀雄氏によって予言された結晶場の中に置かれているとして、メタン分子の回転運動を理論的に追求した。三種の核スピン種の各々について、また三種の希ガス・マトリックス (Ar, Kr, Xe) の各々について、 $J \leq 10$  の部分空間の中で計算を行なった (ここに  $J$  は自由分子の角運動量の量子数である)。結晶場のもつ正八面体群とメタン分子のもつ正四面体群の両方の対称性を利用して、回転波動関数を正しく対称化したために、計算を見通しよく遂行することに成功している。また  $J \leq 9$  の部分空間での計算結果と比較して、回転準位を  $1\text{cm}^{-1}$  以下の誤差の範囲におさえたことを確かめている (Ar の場合誤差はこれよりやや大きい)。

ついで申請者は、赤外吸収による振動・回転スペクトルを計算する。このため、赤外活性の  $\nu_3$  及び  $\nu_4$  モードについて、いわゆるコリオリ相互作用を正確に取扱って振動・回転準位を決定した。次に選択則を導き、低温において赤外吸収が期待される遷移を見出し、個々の吸収帯の相対的位置を定めた。さらにこれらの遷移に伴う吸収の相対的強度をも計算して、赤外吸収スペクトルの特徴を理論の側から決定した。その結果、 $\nu_3$ ・モードの場合には7本の吸収帯を、 $\nu_4$ ・モードでは5本の吸収帯を得た。核スピン種間の平衡は必ずしも実現していないとして、相対強度が最もよく実験と一致するように温度を調節している。

実験との一致は、 $\nu_3$ ・モードも  $\nu_4$ ・モードも、また三種の希ガス・マトリックスのいずれの場合にも、極めて良好である。場合によっては計算の精度は実験のそれを上回っていて、理論の結果から判断すると実験は必ずしもすべての吸収帯を分離していないことが指摘された。

以上の結果から申請者は、出発点とった結晶場が定量的に信頼し得るものであること、および、希ガス・マトリックス中におけるメタン分子の運動の特徴について満足な理解を得たと結論している。

## 論文審査の結果の要旨

メタンは三次元的な回転を行なう分子の典型であるために、実験の側からも理論の側からも多くの研究者の興味を惹きつけて来た物質である。特に希ガス・マトリックス中におかれたメタンは、格別単純な環境にあると見做されるので、徹底的な研究の対象たり得る資格を具えている。事実、これまでに詳細な研究が主として実験の側から行なわれ、特に赤外線吸収データが完備している。これに対して、理論の側からは、マトリックス中で分子が感ずる結晶場が不明であったために、折角の実験データを解析することにこれまで誰も成功していなかった。例えば King と Hornig は、Wigner 函数について4次の結晶場を仮定し、実験を再現するようにその大きさを決定することを試みた。しかし、彼等はコリオリ相互作用を取り入れることを全く諦めたので、三重縮退をもつ振動モードに伴う振動・回転スペクトルの取り扱いとしては甚だ不完全であって、彼等の結論は定性的にも支持し難いものであった。

申請者は安田秀雄氏によって予言された希ガス・マトリック中の結晶場（これは6次までの項を含む）に注目し、その適否を吟味することを目的として、この結晶場の中におかれたメタン分子の振動・回転運動を、 $\nu_3$  と  $\nu_4$  両モードについて、三種の核スピン種の各々について徹底的な研究を行なった。低温の赤外吸収に実質的に寄与する振動・回転準位を求め、選択則を導き、個々の吸収帯の相対的強度を求め、さらに核スピン種間の conversion のおくれによる平衡からのずれをも考慮した。全体として歴大な計算であるが、結晶場のもつ対称性（正八面体群）と分子のもつ対称性（正四面体群）の二重の対称性をフルに活用して、手際よく計算を処理した手腕は並々ならぬものである。また、数値計算の精度についても周到な考慮が払われており、計算の結果については充分の信頼をおくことができる。

実験との一致は、計算されたすべての場合について極めて良好である。実験の精度を越えて、赤外吸収スペクトルの詳細な構造を予言したことは実験家に新しい問題を提起したものと言える。凝縮相における三次元的な分子回転がこれほど明確に解明された例は外にはない。

メタン分子の大きさは、Kr と Xe のそれらとほぼ等しく、両者の中間にある。従って固体メタン中の分子は、Kr または Xe マトリックス中のメタンに類似の環境におかれている。この意味から申請者が行なった研究は、固体メタン中での分子の運動を解明する上にも貴重な足がかりを提供するものである。

参考論文4編はいずれも固相におけるメタンおよび重水素置換メタンの回転運動に関する研究であり、申請者のこの分野における研究能力と業績を示すに足るものと言えよう。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。